



TITLE:

Antiperovskite Oxide  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ : Discovery of Superconductivity and Its Evolution with Deficiency( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

Oudah, Mohamed

---

CITATION:

Oudah, Mohamed. Antiperovskite Oxide  $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ : Discovery of Superconductivity and Its Evolution with Deficiency. 京都大学, 2018, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2018-03-26

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k20890>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により本文は2020-07-01に公開

( 続紙 1 )

京都大学	博 士 ( 理 学 )	氏名	オーダ、モハメッド OUDAH, Mohamed
論文題目	Antiperovskite Oxide $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ : Discovery of Superconductivity and Its Evolution with Deficiency (逆ペロブスカイト酸化物 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の超伝導の発見とその欠損量依存性)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、新しい物質系の超伝導体として、逆ペロブスカイト酸化物では初めてとなる超伝導体を発見し、その物質<math>\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}</math>における超伝導性のSr欠損量依存性を明らかにした研究成果をまとめたものである。</p> <p>第1章では、序論として、新しい物質系で新超伝導体を発見する意義と、逆ペロブスカイト酸化物の構造と性質、トポロジカルに非自明な物質とその超伝導について概観するとともに、本研究の動機と本論文の概要を述べている。</p> <p>第2章では、理論および物質に関する背景として、トポロジカル相、非従来型超伝導やトポロジカル超伝導、そして逆ペロブスカイト酸化物について、これまでに知られていた事実を概観している。</p> <p>第3章では、実験方法の詳細を記述している。すなわち、エックス線回折・走査型電子顕微鏡観察・組成分析などによる試料評価、交流磁化率および直流磁化、電気抵抗やホール係数などの輸送係数測定、比熱、メスバウアー分光、そしてバンド計算について述べている。</p> <p>第4章では、試料合成の最適化として、空气中で不安定で、原料物質の蒸発も著しい逆ペロブスカイト酸化物に対して、組成を制御した良質単相の多結晶試料を合成する方法、および単結晶育成を目指した実験の結果について詳しく述べている。</p> <p>第5章では、逆ペロブスカイト酸化物で初めの超伝導体となる<math>\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}</math>の超伝導発見について詳しく述べ、超伝導基本特性をまとめている。多結晶試料の単相化を進め、磁場中冷却の直流磁化ではほぼ100%のマイスナー反磁性信号を得た。超伝導転移温度は約5 Kと約1 Kの両相が存在し、磁気転移が2段階で起こることから、単一超伝導体の超伝導相内での転移ではなく、試料中に2種類の超伝導転移温度を持つ部分が含まれることがわかった。磁場中での電気抵抗測定から臨界磁場を決定し、コヒーレンス長が27 nm程度の第2種超伝導体であることを明らかにした。ホール係数からはSr欠損量<math>x=0.3</math>程度と見積もられた。比熱測定から1-K超伝導相に対しては転移温度での飛びが観測され、バルク超伝導であることが確認できたが、5-K超伝導相に対しては、電子比熱係数が小さいことから転移温度付近ではフォノン比熱が支配的で、予想される比熱のとびが雑音レベルと同程度のため、そのバルク超伝導性は確認できていない。第5章では、理論から予想されるトポロジカル超伝導の可能性について、バンド計算の結果をもとに、Sr欠損も踏まえて議論している。</p> <p>第6章では、<math>\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}</math>における超伝導性のSr欠損量依存性を詳しく調べた結果を述べている。すなわち第4章で述べた、Sr欠損量を制御できる合成法に基づく一連の系統的試料について、多角的な分析を行っている。まず、共同研究でSnのメスバウアー分光実験を行い、逆ペロブスカイト酸化物に特有の異常なマイナス価数をとる金属イオンの存在について確立した。超伝導性についてはまず、観測された超伝導体積分率と試料の単相性から、逆ペロブスカイト酸化物<math>\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}</math>相が超伝導体と結論付けられる。また、母体の<math>\text{Sr}_3\text{SnO}</math>は半導体的電気抵抗の温度依存性を示し、超伝導は<math>x=0.3\sim0.6</math></p>			

の範囲でのみ現れる。超伝導転移は常に約5 Kと約1 Kに現れ、転移温度の $x$ 依存性は弱い。このことから、固相反応の段階で $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ の微妙に組成等が異なる2相に分離している可能性が高い。体積分率の解析から、5-K超伝導相は $x=0.5$ の組成を中心に発現している。この組成では、Sr欠陥の秩序化による超格子生成の可能性があるため、Spring8における高分解能エックス線回折実験も行い、超格子の二つの可能性を仮定したバンド計算とエックス線パターン計算を行ったが、観測結果からは超格子生成を決定づける結果は得られなかった。

第7章では、 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ に関するその他の性質として、10 Kもの高温から現れる常磁性磁化率の増大についてと、共同研究による核磁気共鳴(NMR)の結果を述べている。NMRでは、母体 $\text{Sr}_3\text{SnO}$ とSr欠損超伝導体 $\text{Sr}_{3-x}\text{SnO}$ で、錫金属とは異なる $^{119}\text{Sn}$ -NMR信号が2本観測された。ナイトシフトの小さなピークは半導体の母体で強く、核スピン-格子緩和率( $1/T_1$ )は電子状態密度が小さいことを反映して非常に小さい。一方、ナイトシフト大きなピークは超伝導試料で強く表れ、 $1/T_1$ は2桁以上大きく、電子状態の違いが明らかになった。

第8章は、結論として、本研究の成果をまとめるとともに、その意義と今後の課題について述べている。

付章Aでは、Spring8で行った高エネルギーエックス線回折の温度依存性を含む結果の詳細、付章Bでは、メスbauer効果の温度依存性の詳細を述べている。

(論文審査の結果の要旨)

超伝導の研究にとって、新しい物質系における新超伝導体の発見は大きな重要性を持つ。関連の物質からの他の超伝導体の発見を導いたり、新奇な超伝導状態の発見につながったりするからである。ペロブスカイト酸化物 $ABO_3$ の超伝導発見もその良い例で、関連の層状銅酸化物で高温超伝導の発見を生みだした。逆ペロブスカイト酸化物は最近大きな発展を遂げているトポロジカル物質の候補物質であり、本論文で記述されている、この物質系で初めての超伝導体の発見は学術的価値が高い。

逆ペロブスカイト酸化物 $A_3BO$ では、金属イオンと酸素イオンの役割が逆転しており、通常の $B$ サイトを酸素が占め、酸素のサイトは $A$ イオンが占める。そして $B$ 金属イオンは特異なマイナスの価数をとる。逆ペロブスカイト酸化物は1980年に初めて報告された新しい物質群であるが、空气中で不安定でもあり、ほとんど注目されてこなかった。しかし、この10年余りの間にトポロジカルに非自明な電子状態を持つ物質の研究が爆発的に進展し、2011年になってディラック電子の性質を持つ物質として逆ペロブスカイト酸化物が理論的に指摘され、トポロジカルな性質も予言されたことから、研究者の興味が高まっていた。

申請者は超伝導の発見を狙っていくつかの元素の組み合わせでの逆ペロブスカイト酸化物を合成し、0.1 Kまでの交流磁化率測定によって超伝導に伴う反磁性を探索したところ、 $Sr_{3-x}SnO$ で超伝導を発見した。欠損のない母体 $Sr_3SnO$ の単結晶化やその性質の究明の重要性は言うまでもないが、結果的には $Sr$ 欠損を含んだ物質でも探索することで超伝導の発見にたどり着くことができた。

超伝導体の発見において、基本的に必要なことは、電気抵抗ゼロとマイスナー反磁性の観測に加えて、超伝導物質の特定である。申請者は、まず多結晶試料の純良単相化を進め、大きな超伝導体積分率から逆ペロブスカイト酸化物 $Sr_{3-x}SnO$ が超伝導相と特定している。空气中で不安定な物質に対して、申請者が中心となり200個以上の試料を合成することで、 $Sr$ の欠損量を制御・調整した良質試料を得る方法を新たに確立した。特に $Sr$ の原料の純良性が超伝導に重要であることも突き止めた。そして、 $x$ の値の異なる一連の系統的試料を用いて本論文の結論に至る実験結果を得た。

また、メスバウアー分光や核磁気共鳴などの共同研究を提案して試料を提供し、可能な場合には測定に加わって成果を上げた。メスバウアー分光実験では、通常の正イオン $Sn^{4+}$ や金属 $Sn$ とは明らかに異なる吸収スペクトルが得られ、逆ペロブスカイト酸化物に特有の異常なマイナス価数をとる金属イオンの存在を確立した。

超伝導性の組成依存性から、 $Sr_{3-x}SnO$ の微妙に異なる2相が、転移温度の異なる超伝導を示すことが結論されたが、その組成や生成過程を詳細に理解するのは今後の課題である。また、理論的に可能性が指摘されているトポロジカル超伝導の性質を持つのかどうかは、これまでの測定結果では確たる証拠は挙がっておらず、今後の研究を待つことになる。いずれにせよ、逆ペロブスカイト酸化物という興味深い物質系で初めての超伝導体を発見した成果は注目されており、この分野の理論・実験を活性化させた貢献が認められる。よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成30年1月22日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降